

Erste Reaktion von Dizinkocen unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung**

Daniella Schuchmann, Ulrich Westphal, Stephan Schulz,* Ulrich Flörke, Dieter Bläser und Roland Boese

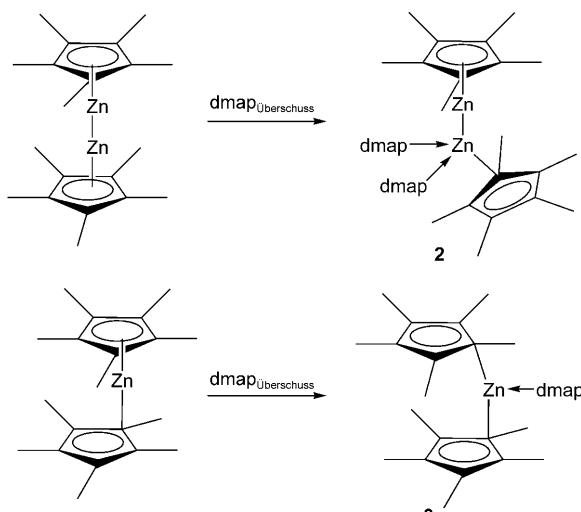
Professor Edgar Niecke zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit der bahnbrechenden Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Zn}_2]$ (**1**, Me_5C_5),^[1] der ersten Verbindung mit einer Zn-Zn-Bindung, durch Carmona et al. im Jahr 2004, wurden vier weitere Verbindungen des Typs R_2Zn_2 mithilfe sterisch anspruchsvoller Substituenten synthetisiert und strukturell charakterisiert: $\text{R} = \text{EtMe}_4\text{C}_5$,^[2] $[(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$,^[3] $[(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})_2]\text{CH}_3$,^[4] $[(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})_2]$,^[5] $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}-(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$,^[6] 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthol-Radikal-anion (dpp-bian)^[7]. Obwohl die Natur der Zn-Zn-Bindung insbesondere bei den Cp-substituierten Verbindungen von mehreren Arbeitsgruppen untersucht wurde,^[8] ist über die Reaktivität derartiger Verbindungen nur wenig bekannt. Lediglich Carmona et al. berichteten über Reaktionen von **1** mit H_2O , $t\text{BuOH}$, NCXyl ($\text{Xyl} = 2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$),^[1] und anderen Lewis-Basen (NMe_3 , Pyridin, PMe_3 etc.),^[2] bei denen entweder keine Reaktion oder aber Disproportionierung in elementares Zink und die entsprechende Zn^{II} -Verbindung beobachtet wurde. Reaktionen mit ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Mes (=2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)) führen zu Halbsandwichkomplexen $[\text{Cp}^*\text{ZnR}]$, und mit Iod erfolgt Oxidation unter Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Zn}]$ und ZnI_2 , während bei Umsetzungen mit H_2 , CO und CO_2 keine Reaktion beobachtet wurde. Diesen Untersuchungen zufolge scheinen Reaktionen unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung problematisch.

Wir interessieren uns seit kurzem für Organozinkverbindungen mit sterisch weniger anspruchsvoll substituierten, N,N' -chelatisierenden Amidinatliganden,^[9] aus denen unter anderem Verbindungen mit Zn-Zn-Bindung synthetisiert werden sollen. Parallel dazu untersuchten wir die Reaktivität der Zn-Zn-Bindung und konzentrierten uns dabei auf Dizinkocen $[\text{Cp}^*\text{Zn}_2]$ (**1**), da diese Verbindung wegen der sterischen und elektronischen Flexibilität des Cp^* -Liganden am aussichtsreichsten für Folgereaktionen schien.^[10] Da wir in den vergangenen Jahren detailliert die Lewis-Acidität von

Gruppe-13-Verbindungen untersucht hatten, interessierten wir uns zunächst für die Lewis-Acidität von **1**. Hierzu setzten wir es mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (dmap) um, mit der wir in früheren Untersuchungen zahlreiche Addukte synthetisieren konnten.^[11] Wir berichten hier über die Bildung des unerwarteten Lewis-Säure-Base-Addukts **2**, in dem zwei dmap-Moleküle unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung geminal an ein Zn-Zentrum binden. Zum Vergleich wurde die analoge Reaktion mit $[\text{Cp}^*\text{Zn}]$ untersucht, bei der $[\text{Cp}^*\text{Zn}(\text{dmap})]$ (**3**) entsteht.

1 reagierte sowohl mit zwei Äquivalenten als auch mit einem Überschuss an dmap bei 0°C in einer Lösung aus Toluol und Pentan (1:4) zu **2**, das nach Kristallisation bei -30°C in Form hellgelber Kristalle isoliert wurde. Im Unterschied zu den geschilderten Reaktionen mit anderen Lewis-Basen^[2] erfolgt keine Disproportionierung der niedervalenten Zn-Atome. Die analoge Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Zn}]$ mit dmap ergibt den Komplex **3** (Schema 1).



Schema 1. Synthese der dmap-Addukte **2** und **3**.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3** enthalten die Signale der Cp^* -Substituenten und von dmap. Das Vorliegen einer hydridverbrückten Spezies statt **2** kann ausgeschlossen werden, da weder das ^1H -NMR-Spektrum ein Signal im Bereich zwischen 4 und 5 ppm noch das IR-Spektrum eine für Zinkhydride typische Bande im Bereich zwischen 1650 und 1900 cm^{-1} aufweist.^[12] Einkristalle von **2**, die aus Pentan/Toluol erhalten wurden, liefern im ^1H -NMR-Spektrum zu-

[*] D. Schuchmann, Dr. U. Westphal, Prof. Dr. S. Schulz, D. Bläser, Prof. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5-7, S07S03 C30, 45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-3830
E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de
Homepage: <http://www.uni-duisburg-essen.de/chemie/institute.shtml>

Dr. U. Flörke
Department Chemie, Universität Paderborn (Deutschland)

[**] S.S. dankt der DFG für die finanzielle Förderung, D.S. dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803736> zu finden.

sätzlich die Toluolsignale. Für die Cp*-Gruppen wird bei 25°C jeweils nur ein Signal detektiert ($\delta = 2.03$ bei **2**, 2.08 ppm bei **3**), was auf schnelle Austauschprozesse zwischen den chemisch nicht äquivalenten Cp*-Liganden in **2** und auf η^5 -gebundene Cp*-Gruppen bzw. auf eine fluktuierende Struktur der Cp*-Gruppen hindeutet. Erst bei -95°C spaltet das Cp*-Signal von **2** in zwei breite Signale ($\delta = 2.48$, 2.73 ppm) gleicher Intensität auf. Zudem sind die chemischen Verschiebungen der Cp*- und dmap-Protonensignale von **2** stark von der Messtemperatur abhängig, was auf temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen hindeutet.^[13] Aus diesen ¹H-NMR-Spektren wurde die Dissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} von **2** in Lösung zu -40.4 kJ mol⁻¹ berechnet.^[14] Die Dissoziationsenthalpie von **3** wurde auf analoge Weise experimentell zu -50.6 kJ mol⁻¹ bestimmt. Diese Werte belegen die größere Lewis-Basizität von [Cp₂*Zn] gegenüber [Cp₂*Zn₂].

Einkristalle, die aus Lösungen in *n*-Pentan/Toluol (**2**) bzw. *n*-Pentan (**3**) nach Lagerung bei -30°C erhalten wurden, wurden röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 1).^[15]

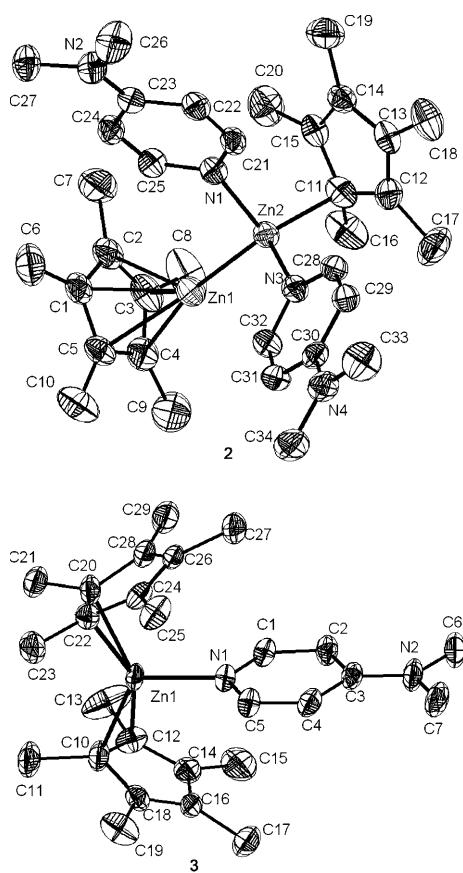


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2** und **3** im Kristall (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: **2**: Zn1-Zn2 2.418(1), Zn1-C1 2.425(2), Zn1-C2 2.395(2), Zn1-C3 2.328(2), Zn1-C4 2.300(2), Zn1-C5 2.360(2), Zn2-C11 2.174(2), Zn2-N1 2.115(2), Zn2-N3 2.125(2); Cp_{Zentrum}^{*}-Zn1-Zn2 159.6, Zn1-Zn2-C11 115.4(1), N1-Zn2-N3 95.3(1), N1-Zn2-Zn1 105.0(1), N3-Zn2-Zn1 110.1(1), N1-Zn2-C11 113.9(1), N3-Zn2-C11 115.0(1). **3**: Zn1-C10 2.090(5), Zn1-C12 2.483(5), Zn1-C20 2.169(5), Zn1-C22 2.300(5), Zn1-N1 2.024(3); N1-Zn1-C10 115.6(2), N1-Zn1-C20 115.8(2).

Das Zn-Atom in **3** ist durch einen dmap-Liganden und zwei η^2 -gebundene Cp*-Gruppen (Zn1-C10 2.090(5), Zn1-C12 2.483(5); Zn1-C20 2.169(5), Zn1-C22 2.300(5) Å) koordiniert. Im Gegensatz dazu bildet sich mit dem sterisch weniger anspruchsvollen ZnMe₂ das Bisaddukt [(dmap)₂ZnMe₂].^[16] In **2** koordinieren dagegen überraschenderweise zwei Lewis-Basen (dmap) geminal an ein Zn-Atom (Zn2), während das zweite Zn-Atom (Zn1) lediglich einen η^5 -gebundenen Cp*-Liganden trägt (Cp_{Zentrum}^{*}-Zn1 2.033 Å; vgl. 2.04 Å in **1**).^[17] Das Zn1-Atom liegt anders als bei **1** nicht zentriert über dem Cp*-Liganden, weshalb die Zn-C_{Cp*}-Bindungslängen in **2** (2.300(2)-2.395(2) Å) stärker variieren als in **1** (2.27-2.30 Å).^[1a] Die Koordinationsphäre von Zn2 wird durch einen σ -gebundenen Cp*-Rest (Zn2-C11 2.174(2) Å) kompliert; die Abstände zu den übrigen Ring-C-Atomen sind deutlich größer (Zn2-C15 2.696(3), Zn2-C12 2.773(3) Å). Die Zn-N-Bindungen sind in **2** deutlich länger als in **3** (Zn2-N1 2.115(2), Zn2-N3 2.125(2) Å gegenüber Zn1-N1 2.024(3) Å), jedoch kürzer als in [Me₂Zn(dmap)₂] mit vierfach koordiniertem Zn-Atom (Zn1-N1/2 2.177(2) Å).^[16] Die zentrale Zn1-Zn2-Bindung ist in **2** infolge der Erhöhung der Koordinationszahl an Zn2 mit 2.418(1) Å um über 11 pm länger als in **1** (2.305(3) Å). Dies ist die längste Zn-Zn-Bindung aller bekannten Zn₂-Verbindungen (typisch sind Zn-Zn-Abstände von 2.29-2.35 Å^[1-7]), und sie ähnelt den Zn-Zn-Abständen in H-verbrückten Organozinkhydriden [{RZnH]₂} (R = [2,6-(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂C₆H₃] 2.408(1) Å,^[3] [(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NC(Me)]₂-CH] 2.451(1) Å^[18]). Während **1** eine nahezu lineare Struktur hat (177.4(1) $^\circ$), zeigt **2** infolge der Koordination der dmap-Moleküle eine deutliche Abweichung von der linearen Anordnung. Hierbei ist die Abwinkelung des η^5 -gebundenen Cp*-Liganden (Zn2-Zn1-Cp_{Zentrum}^{*} 159.6°) erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt als die des σ -gebundenen Cp*-Liganden (Zn1-Zn2-C11 115.4(1) $^\circ$). Die dmap-Moleküle sind nahezu orthogonal zueinander, wobei der N1-Zn2-N3-Bindungswinkel (95.3(1) $^\circ$) signifikant kleiner ist als die N-Zn2-Zn1- (105.0(1), 110.1(1) $^\circ$) und N-Zn2-C11-Bindungswinkel (113.9(1), 115.0(1) $^\circ$).

Um die Bildung und die Bindungsverhältnisse von **2** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.^[19] Die Bildung von [Cp₂*Zn₂(dmap)] **1'** durch Koordination von einem dmap-Molekül an **1** verläuft exotherm (-4.6 kcal mol⁻¹). Die Zn-Zn-Bindungslänge bleibt hierbei nahezu konstant (von 2.36 auf 2.37 Å), doch es kommt zu einer Ladungsverschiebung. In **1** tragen beide Zn-Atome eine Ladung von 0.89, während in **1'** das dmap-koordinierte Zn-Atom elektropositiver (0.99) ist als das zweite Zn-Atom (0.76). Die Koordination eines zweiten dmap-Moleküls in vicinaler Position verläuft endotherm (+2.6 kcal mol⁻¹), während für die geminale Anordnung eine stark exotherme Reaktion berechnet wird (-9.2 kcal mol⁻¹). Die Bildung von **2** mit geminaler Koordination der Lewis-Basen ist demzufolge mit -13.8 kcal mol⁻¹ (-57.7 kJ mol⁻¹) signifikant günstiger als die Bildung eines Komplexes mit vicinaler Anordnung der Lewis-Basen (-2.0 kcal mol⁻¹). Die Zn-Zn-Bindungslänge nimmt infolge der Koordination des zweiten dmap-Moleküls in **2** auf 2.44 Å zu, was sehr gut mit dem experimentell bestimmten Abstand von 2.418(1) Å übereinstimmt. Beide Zn-Atome tragen eine stark unterschiedliche

Ladung, wobei die Ladungsdichte von Zn1 (0.60) erwartungsgemäß deutlich höher ist als die des dmap-koordinierten Zn2 (1.15). Die NBO-Analyse ergibt eine Abnahme der Bindungsordnung von 0.93 (96.7% s, 2.1% p, 1.2% d) in **1** auf 0.85 (92.9% s, 7.0% p, 0.1% d) in **2** aufgrund einer Besetzung des Zn-Zn-antibindenden LUMO, was gut mit publizierten Bindungsanalysen von **1** übereinstimmt.^[1b]

Mit der überraschenden Bildung von **2** wurde erstmalig eine Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Zn}_2]$ (**1**) realisiert, die unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung verläuft. Die stark exotherme Bildung von **2** legt nahe, künftig weitere Addukte mit starken Lewis-Basen synthetisieren zu können und detailliertere Kenntnisse über die Reaktivität von **1** und die chemische Stabilität der Zn-Zn-Bindung zu erhalten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und vor dem Gebrauch entgast. ^1H - und $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Spektrometer (Avance 500) aufgenommen und gegen die Signale des Lösungsmittels ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta(^1\text{H}) = 7.154$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}) = 128.0$ ppm) referenziert. IR-Spektren wurden auf einem ALPHA-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Schmelzpunkte wurden in versiegelten Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2: Eine Lösung von 0.20 g $[\text{Cp}_2^*\text{Zn}_2]$ (0.5 mmol) in 5 mL Pentan wurde bei 0°C mit einer Lösung von 0.24 g dmap (2.0 mmol) in 5 mL Toluol versetzt, 2 h bei -25°C gerührt, mit weiteren 5 mL Toluol versetzt und anschließend bei -30°C gelagert. Hellgelbe Kristalle von **2**-Toluol wurden nach 7 Tagen erhalten. Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.08 g (0.12 mmol, 25%). Schmelzpunkt: 105°C. ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.03$ (s, 30 H, C_5Me_5), 2.09 (s, 1.5 H, Toluol), 2.20 (s, 12 H, NMe_2), 6.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4 H, C(3)H), 6.89–7.20 (m, 2.5 H, Toluol), 8.46 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, C(2)H). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 10.4$ (C_5Me_5), 38.3 (NMe_2), 106.8 (C(3)), 109.0 (C_5Me_5), 150.5 (C(2)), 154.3 ppm (C(4)). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2853, 1611, 1461, 1377, 1224, 1013, 802$ cm $^{-1}$.

3: Eine Lösung von 0.67 g $[\text{Cp}_2^*\text{Zn}]$ (2.0 mmol) und 0.48 g dmap (4.0 mmol) in 15 mL Hexan wurden unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei -30°C gelagert. Farblose Kristalle von **3** wurden nach 36 h erhalten. Ausbeute (isolierte Kristalle): 0.49 g (1.1 mmol, 55%). Schmelzpunkt: 205°C. ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.99$ (s, 6 H, NMe_2), 2.08 (s, 30 H, C_5Me_5), 5.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, C(3)H), 7.22 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, C(2)H). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 12.3$ (C_5Me_5), 38.3 (NMe_2), 105.3 (C(3)), 114.1 (C_5Me_5), 147.5 (C(2)), 154.5 ppm (C(4)). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2923, 1623, 1546, 1440, 1390, 1261, 1228, 1075, 1021, 801, 604$ cm $^{-1}$.

Eingegangen am 30. Juli 2008,
veränderte Fassung am 27. Oktober 2008
Online veröffentlicht am 15. Dezember 2008

Stichwörter: Lewis-Säuren · Niedervalente Verbindungen · Röntgenbeugung · Zink

- [1] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; siehe auch den Kurzaufsatz E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526–6536.

- [2] A. Girrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703.
[3] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810; b) Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847–10857.
[4] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945.
[5] X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363–2365.
[6] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125–4127.
[7] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380–4383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302–4305.
[8] a) Y. Kan, *J. Mol. Struct.* **2007**, *805*, 127–132; b) A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, *26*, 4731–4736; c) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 201–207; d) K. N. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1058–1063; e) H. Wang, C. Yang, B. Wan, K.-L. Han, *J. Theor. Comput. Chem.* **2006**, *5*, 461–473; f) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *J. Mol. Struct.* **2006**, *776*, 113–123; g) J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7757–7763; h) Y. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2818–2819.
[9] a) T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 507–513; b) M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1535–1539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1512–1516; c) S. Schulz, M. Münch, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2221–2225.
[10] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576.
[11] a) F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166; b) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 2640–2643.
[12] a) M. Krieger, R. O. Gould, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1434–1442; b) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 274–288; c) R. Han, I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 717–719; d) W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1598–1601.
[13] Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von **2** finden sich in den Hintergrundinformationen.
[14] a) M. B. Power, J. R. Nash, M. D. Healy, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 1830–1840; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1408–1419. Die Daten sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.
[15] Bruker-CCD-Diffraktometer (AXS SMART APEX; Mo_{Ka} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; $T = 203(2)$ K für **2**, $153(2)$ K für **3**). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und mit allen unabhängigen Strukturfaktoren (F^2) verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und die Wasserstoffatome mit einem Reitermodell (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert. **2:** $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Zn}_2 \cdot 0.25\text{C}_7\text{H}_8$, $M = 666.54$, hellgelbe Kristalle ($0.28 \times 0.22 \times 0.13$ mm); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.8055(6)$, $b = 11.1214(6)$, $c = 17.1985(9)$ Å, $\alpha = 71.822(2)$, $\beta = 89.356(3)$, $\gamma = 75.260(3)$ °, $V = 1893.78(18)$ Å 3 , $Z = 2$; $\mu = 1.293$ mm $^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.169$ g cm $^{-3}$,

- 73213 Reflexe ($2\theta_{max} = 58^\circ$), 11020 unabhängig ($R_{int} = 0.0640$); 395 Parameter; max./min. Restelektronendichte 1.054/ -0.285 e Å^{-3} ; max./min. Transmission 0.8816/0.7820; $R_1 = 0.0463$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.1367. Fehlgeordnetes Toluol (C61–C64) mit Inversionszentrum; Besetzungsfaktor 0.5. **3**: $C_{27}H_{40}N_5Zn$, $M = 457.98$, farblose Kristalle ($0.48 \times 0.44 \times 0.13 \text{ mm}$); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.848(5)$, $b = 10.104(6)$, $c = 14.489$ (8) Å; $\alpha = 98.791(11)$, $\beta = 98.449(11)$, $\gamma = 111.355(11)^\circ$, $V = 1294.4(12) \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $\mu = 0.963 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{ber.} = 1.175 \text{ g cm}^{-3}$; 10044 Reflexe ($2\theta_{max} = 59^\circ$), 5669 unabhängig ($R_{int} = 0.0826$); 283 Parameter; max./min. Restelektronendichte 0.989/ -0.560 e Å^{-3} ; max./min. Transmission 0.8850/0.6549; $R_1 = 0.0695$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.1627. CCDC 694349 (**2**) und 694247 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5813–5815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5668–5670.
- [17] Jones et al. berichteten über Reaktionen einer niedervalenten Mg-Verbindung mit vier verschiedenen Lewis-Basen, bei denen ausnahmslos die erwarteten vicinalen Bisaddukte gebildet wurden. Diese wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert: S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219–9223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083.
- [18] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2007**, 1118–1119.
- [19] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian03-Programmpaket (Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, et al., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**; siehe die Hintergrundinformationen) durchgeführt, und die Molekülstrukturen wurden auf B3LYP/SVP-Niveau energieoptimiert; SVP ist der Split-Valence-Basisatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen von Ahlrichs et al. Die aus NBO-Populationsanalysen berechneten Ladungsdichten für **2** werden in den Hintergrundinformationen angegeben.